

AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL MICROBICIDE

Publication number: JP54117029 (A)

Publication date: 1979-09-11

Inventor(s): NISHIMURA TAMIO; MIYAMOTO YOSHIKO; OOHAMA HIROSHI; YAMAMURA HIROSHI; MORITA TAKESHI; MATSUMOTO KUNIOMI; WATANABE TETSUO

Applicant(s): HOKKO CHEM IND CO; MEIJI SEIKA CO

Classification:

- international: **A01N43/56; C07D403/04; C07D403/14; A01N43/48; C07D403/00; (IPC1-7): A01N9/22; C07D403/04**

- Europeans:

Application number: JP19780023414 19780228

Priority number(s): JP19780023414 19780228

Also published as:

 JP56018564 (B)

 JP1076238 (C)

Abstract of JP 54117029 (A)

PURPOSE: An agricultural and horticultural microbicide non-phyto-toxic to plants, low-toxic to man, beast and fish, and effective to rice blast, helminthosporium leaf spot, powdery mildew of cucumber, etc., containing a pyrazolopyrimidine derivative as an effective component. **CONSTITUTION:** The title microbicide containing a pyrazolopyrimidine derivative of the formula (R1 is methyl, phenyl; R2 is H; R1 and R2 may together form a carbon ring, R3 is Cl, SH, phenoxy, 4-chlorophenoxy, phenylthio, lower alkylamino, 3,5-dimethyl-1-pyrazolyl, hydrazino), e.g. 2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-6-methyl-4-phenoxypyrimidine. It can be applied to the leaf and stalk, the surface of paddy rice field, the surface of soil or in the soil, when applied in a liquid form, it is pref. diluted to an effective concentration of 1.0-1000 ppm.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑫公開特許公報(A)

昭54-117029

⑤Int. Cl.³ 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ⑧公開 昭和54年(1979)9月11日
 A 01 N 9/22 30 F 371.222 7142-4H
 C 07 D 403/04 16 E 461 6670-4C 発明の数 1
 (C 07 D 403/04 30 F 91 7306-4C 審査請求 未請求
 C 07 D 233/00 6670-4C
 C 07 D 239/00)

(全 6 頁)

⑬農薬用殺菌剤

⑭特 願 昭53-23414
 ⑭出 願 昭53(1978)2月28日
 ⑭発 明 者 西村民男
 東京都板橋区氷川町23の1の40
 1
 同 宮本美子
 川崎市高津区鷺沼1の22の3
 鷺沼ヒルズ106
 同 大山廣志
 茅ヶ崎市堤348番地 B-22-1

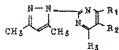
9
 ⑭発 明 者 山村宏志
 秦野市下大槻410番地 下大槻
 団地2-10-304
 同 森田健
 厚木市戸田2385番地
 ⑭出 願 人 北興化学工業株式会社
 東京都中央区日本橋本石町4丁
 目2番地
 ⑭代 理 人 弁理士 山下白
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 農薬用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

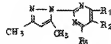
一般式



(ただし式中R₁はメチル基またはフェニル基を示し、R₂は水素原子であるかあるいはR₁と共に炭素環状基を形成してもよく、R₃は塩素原子、SH基、 $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ 基、 $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ 基、 $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4$ 基、低級アルキルアミノ基、 $\text{CH}_3-\text{N}-\text{N}-\text{CH}_3$ 基またはNHNH₂基を示す)で表わされるピラゾリルピリミジン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農薬用殺菌剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式(I)



(1)

(ただし式中R₁はメチル基またはフェニル基を示し、R₂は水素原子であるかあるいはR₁と共に炭素環状基を形成してもよく、R₃は塩素原子、SH基、 $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ 基、 $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ 基、 $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4$ 基、低級アルキルアミノ基、 $\text{CH}_3-\text{N}-\text{N}-\text{CH}_3$ 基またはNHNH₂基を示す)で表わされるピラゾリルピリミジン誘導体を有効成分としてなる農薬用殺菌剤に使用する。

前記一般式(I)で表わされる化合物は武田研究所年報第22巻第27-46頁(昭和57年)、特公昭59-4491号公報および特公昭59-4493号公報において、抗結核菌作用、抗菌作用、抗真菌作用などを有するものであることが既知である。またこれらに類似する化合物としては2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-ヒドロキシピリミジン2-(3,5-

ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フェニル-6-ヒドロキシピリミジンおよび2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-チオシアゾピリミジンが武田研究所年報第24巻第250~258頁(1965)において稲のいもち病に防除活性を有する炭疽菌等の有用植物に対して強い被害を与えるものであることが知られている。

本発明者等は一連のピラゾリルピリミジン系化合物を多数合成して農薬用殺菌剤としての実用性について鋭意検討した。その結果、前記一般式(I)で表わされる特定の化合物群が、稲のいもち病、稲のごま葉枯病、ヤマトウのうどんこ病などに対して極めて顕著な防除活性を有することを見出した。これら一連の化合物は有用植物には全く被害を与えずに、また人畜毒性や魚毒性もなく安全に使用できるので極めて優れた殺菌剤である。

本発明のこのような特徴は前掲技術文献に記載された技術レベルからは当業者といえども推

考しがたいものであり、本発明に係る農薬用殺菌剤は実用性が大いに期待される優れた薬剤である。

前記一般式(I)の化合物は前掲技術文献に記載の方法に準じて製造した。以下にその方法により製造された化合物を例示する。

なお化合物番号は以下の実施例および試験例においても参照される。

化合物番号	化学構造式	物性値 融点(℃)
1		m.p. 57~58
2		m.p. 177~180
3		m.p. 105.5~106
4		m.p. 56~57
5		m.p. 149~150
6		m.p. 131~135
7		m.p. 117~118
8		m.p. 174~175
9		m.p. 183~184
10		m.p. 206~207
11		m.p. 99~100
12		m.p. 152~154.5
13		m.p. 155~155.5

本発明の農薬用殺菌剤を農産作物の病害防除に使用するには、本発明の化合物をそのま

まかあるいは水、固体粉末その他の適当な担体を用いて希釈し必要に応じて展着剤等の補助剤を加えて使用するか、または農薬製造に一般的に行われている方法により各種の液体あるいは固体担体と混合し、必要ならば展着剤、展着剤、分散剤、乳化剤、固着剤等の補助剤を加え、水和剤、液剤、乳剤、粉剤、粒剤、微粒剤等の種々の製剤形態にして使用することができる。

これらの製剤を製造するに当つては、液体担体としては例えば水、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、エステル類、ケトン類、極性の大きなジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶剤、固体担体としてはクレー、タルク、カオリン、ベントナイト、硅藻土、炭酸カルシウム、硫酸等の鉱物質粉末、木粉その他の有機質粉末を用いることができ、補助剤としては非イオン、陰イオン、陽

イオンまたは両性界面活性剤、リグニンスルホン酸あるいはその塩、ガム類、脂肪醇硫酸、メチルセルロース等の添加剤が挙げられる。

更に必要ならば、他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物生長調節剤、殺線虫剤等の農薬または肥料等を混合して用いることもできる。

本発明の農園芸用殺菌剤は病害防除が望まれる作物に直接散布して用いることができるほか、必要に応じて水面や土壌表面等の作物の生育環境に適用することもでき、土壌中に浸透して使用することもできる。本発明の農園芸用殺菌剤を液剤として使用する場合には、適量の水溶液中に本発明の化合物が10~1000p.p.m.の濃度で含まれるようにするのが望ましく、薄層小袋散布、噴霧散布等の場合には必要に応じてより濃厚な散布液として使用することができ、粉剤、粒剤、微粒剤等として用いる場合には0.5~30%

含まれるようにすることが望ましい。

次に本発明の農園芸用殺菌剤の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1 水和剤

化合物番号10の化合物20重量部とポリオキシエチレンアルキルアールエーテル5重量部、リグニンスルホン酸カルシウム5重量部および硅藻土72重量部を均一に粉砕混合すれば有効成分20%を含む水和剤を得る。

実施例2 粒剤

化合物番号11の化合物5重量部とリグニンスルホン酸カルシウム1重量部、ベントナイト30重量部およびクレー64重量部を均一に粉砕混合し、次に適当量の水を加えて練合した後造粒して乾燥すれば、有効成分5%を含む粒剤を得る。

実施例3 粉剤

化合物番号6の化合物3重量部と無水硫酸亜鉛0.5重量部、ステアリン酸カルシウム0.5重量部、クレー50重量部およびタルク46重量部を均一に粉砕混合すれば有効成分3%を含む粉剤を得る。

実施例4 乳剤

化合物番号2の化合物20重量部とジメチルホルムアミド30重量部、キシレン35重量部およびポリオキシエチレンアルキルアールエーテル15重量部を均一に溶解混合すれば、有効成分20%を含む乳剤を得る。

試験例1 水稲のいもち病防除効果試験(予防)

畝室内で直径9cmの密着鉢で土耕栽培した水稻(品種 昭日)の第3葉期頃に所定濃度に希釈した供試農薬を散布した。散布後1日後にいもち病菌の感染懸濁液を噴霧接種した。接種後一夜温室条件下(湿度95~100%温度24~25℃)

に保つた。接種5日後に第5薬の1果あたりの病斑数を調査し、次式により防除率を算出した。また果に対する被害を上記の指標により調査した。結果は第2表のとおりである。

$$\text{防除率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}}\right) \times 100$$

被害の調査指標

5 : 散斑
4 : 基
3 : 糸
2 : 若干
1 : わずか
0 : なし

第2表

化合物番号	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	被害程度
1	200	100	0
2	#	100	0
3	#	100	0
4	#	100	0
5	#	96	0

・チオシアノピリミジンをそれぞれ含有するものであり、また比較薬剤4は0.0-ジイソプロピル8-ベンジルホスホロチオノートを含有する市販の殺菌剤（商品名マタジンプ乳剤）である。

試験例2 水懸のいもち病防除効果試験（治療）

風乾内で直径9cmの蒸餾鉢に土耕栽培した水稲（品種 日1）の第3葉期苗にいもち病の胞子懸濁液を噴霧処理した。接種後一夜浸漬条件下（浸漬95~100%、温度24~25℃）に保つた。接種1日後に所定濃度に希釈した供試薬液を散布した。散布5日後に試験例1と同様に防除率および被害率を調査した。なお比較薬剤1、2、5および4は試験例1と同じ濃度を適用した。結果は第3表のとおりである。

6	#	100	0
7	#	100	0
8	#	96	0
9	#	97	0
10	#	100	0
11	#	100	0
12	#	100	0
13	#	100	0

比較薬剤1	#	75	5
# 2	#	76	5
# 3	#	74	5
# 4	480	76	0

無処理区	—	0	—
------	---	---	---

表中比較薬剤1は2-(3,5-ジメチルピラゾリル)-4-メチル-6-ヒドロキシピリミジンを、比較薬剤2は2-(3,5-ジメチルピラゾリル)-4-フェニル-6-ヒドロキシピリミジンを、そして比較薬剤3は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-

第3表

化合物番号	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	被害程度
1	200	85	0
2	#	80	0
3	#	100	0
4	#	100	0
5	#	83	0
6	#	93	0
7	#	95	0
8	#	100	0
9	#	100	0
10	#	95	0
11	#	99	0
12	#	100	0
13	#	100	0

比較薬剤1	#	70	5
# 2	#	71	5
# 3	#	70	5
# 4	480	80	0

無処理区	—	0	—
------	---	---	---

試験例3 水稻ごま葉枯病防除効果試験

温室内で直径9cmの赤玉鉢で土耕栽培した水稻(品種 朝日)の第4本葉期苗に所定濃度に希釈した薬液を散布し、散布1日後に稲ごま葉枯病苗の分生胞子懸濁液を接種移植した。接種5日後に第4葉の1葉あたりの病斑数を調査し、次式により防除値を算出した。また試験例1と同様な方法により稲に対する被害を調査した。結果は第4表のとおりである。

$$\text{防除値}(\%) = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}}\right) \times 100$$

第4表

化合物番号	散布濃度(ppm)	防除値(%)	被害程度
1	500	100	0
2	#	100	0
3	#	100	0
4	#	100	0
5	#	85	0

温室内で直径9cmの赤玉鉢にて土耕栽培したヤユウリ(品種 相模半白)の第1葉期苗に所定濃度に希釈した薬液を10ml宛散布し、一夜放置後うどんこ病(胞子懸濁液を接種移植した。接種10日後に病斑面積歩合を調査し、下記式により防除値を算出した。結果は第5表のとおりである。

$$\text{防除値}(\%) = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑面積歩合}}{\text{無散布区の病斑面積歩合}}\right) \times 100$$

第5表

化合物番号	散布濃度(ppm)	防除値(%)	被害程度
1	200	90	0
2	#	95	0
3	#	100	0
4	#	100	0
5	#	96	0
6	#	100	0
7	#	94	0
8	#	92	0

4	500	100	0
7	#	95	0
8	#	99	0
9	#	100	0
10	#	100	0
11	#	100	0
12	#	98	0
13	#	100	0
比較薬剤1	#	75	5
# 2	#	73	5
# 3	#	70	5
# 4	#	90	0
無処理区	—	0	—

比較薬剤1、2および3は試験例1と同じものを示し、比較薬剤4は化合物名2,4-ジクロロ-6-(0-タクロロアミル)-1,3,5-トリアジンを含む市販の殺菌剤(一般名トリアジン)である。

試験例4 ヤユウリうどんこ病防除効果試験

9	200	100	0
10	#	99	0
11	#	98	0
12	#	100	0
13	#	100	0
比較薬剤	#	100	0
無処理区	—	0	—

比較薬剤は化学式 $\text{O}=\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_9-\text{n})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_9-\text{t}$ で示される化合物を有効成分とする市販の殺菌剤(商品名デンマート)である。

試験例5 きゅうり炭疽病防除効果試験

3号様木鉢に5本育苗苗した第一本葉展開期のきゅうり苗(品種 さつきみどり)を1区2鉢として、本発明の化合物が所定濃度になるように希釈液として調製した薬液をスプレーガンを用いて35ml宛散布し、風乾後25℃の温室に入れ、きゅうり炭疽菌(Colletotrichum lagenarium Ell et.Hall)の分生胞子懸濁液を均一に

噴霧して接触し、一夜温室に保つた後、人工気象室内に移して発病せしめた。接種5日後に第一本葉の発病罹患を全く発病を認めないものを0、無処理区と同様に発病し、枯死したものを5、その中間に1、2、3、4の発病程度別指数を設けて判定し、下記の式によつて防除値を算出した。試験の結果は第6表のとおりである。

$$\text{防除値}(\%) = \left(1 - \frac{\text{処理区の発病程度別指数の平均}}{\text{無処理区の発病程度別指数の平均}} \right) \times 100$$

第 6 表

化合物番号	散布濃度 (ppm)	防除値 (%)	被害程度
1	400	100	0
2	#	95	0
3	#	95	0
4	#	100	0
5	#	100	0
6	#	94	0
7	#	100	0
8	#	100	0

9	400	100	0
10	#	98	0
11	#	85	0
12	#	96	0
13	#	100	0
比較薬剤	375	78	0
無処理区	—	0	—

比較薬剤はジチアノン(化学名2,3-ジシアノ-1,4-ジチア-1,4-ジヒドロアントラキノン)を使用した。

発出願人 北興化学工業株式会社
同 上 明治製菓株式会社
代理人 井瑞士 山下 白

第1頁の続き

- ②発 明 者 松本邦臣
町田市成瀬2712-80
渡辺哲郎
横浜市神奈川区松見町二丁目39
0番地の3
- ①出 願 人 明治製菓株式会社
東京都中央区京橋二丁目4番16
号